

Spherical n-octadecyl- 3-(3,5-di tert. butyl-4-hydroxyphenyl) propionate preparation - used as antioxidants for organic material

Patent Number : JP10168034

International patents classification : C07C-069/732 B01J-002/02 C07C-067/00 C09K-015/08 C07B-061/00

• Abstract :

JP10168034 A Spherical n-octadecyl- 3-(3,5-di tert. butyl-4-hydroxyphenyl) propionate is prepd. by forming the slurry of n-octadecyl- 3-(3,5-ditert. butyl-4-hydroxyphenyl) propionate at 48-53 deg. C, by adding dropwise at 10-45 deg. C, to 10-60 wt.% water-containing lower alcohol with drying.

USE - Used as anti-oxidants of organic material.

ADVANTAGE - The spheres have smooth round shape, containing no dust-like crystal, available for air-transportation. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : JP10168034 A 19980623 DW1998-35 C07C-069/732 5p * AP: 1996JP-0325038 19961205

Priority n° : 1996JP-0325038 19961205

Covered countries : 1

Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (YOSH-) YOSHITOMI FINE CHEM KK

• Accession codes :

Accession N° : 1998-408647 [35]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-123292

• Derwent codes :

Manual code : CPI: E10-E02A

Derwent Classes : E14

Compound Numbers : R05285-P

• Update codes :

Basic update code :1998-35

Others :

API Access. Nbr

API 9852645

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168034

(43)公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 69/732		C 0 7 C 69/732 Z
B 0 1 J 2/02		B 0 1 J 2/02 A
C 0 7 C 67/00		C 0 7 C 67/00
C 0 9 K 15/08		C 0 9 K 15/08
// C 0 7 B 61/00		C 0 7 B 61/00 E
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)		

(21)出願番号	特願平8-325038	(71)出願人	396020464 吉富ファインケミカル株式会社 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号
(22)出願日	平成8年(1996)12月5日	(72)発明者	中川 和生 三重県三重郡楠町大字北五味塚1480番地 吉富ファインケミカル株式会社久寿工場内
		(72)発明者	安田 慶一 三重県三重郡楠町大字北五味塚1480番地 吉富ファインケミカル株式会社久寿工場内
		(74)代理人	弁理士 高宮城 勝

(54)【発明の名称】 球状n-オクタデシル・3- (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートおよびその球状化方法

(57)【要約】

【課題】 空気輸送時の取り扱いに便利な均一な大きな粒子径を有し、かつ表面が滑らかな球状のn-オクタデシル・3- (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (以下、化合物Iという)、およびその工業的に実施可能な簡便な球状化方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 化合物Iを溶融後、得られる溶融物から48~53℃の温度条件下でスラリーを生成させ、該スラリーを10~45℃の10~60重量%の含水低級アルコール中に滴下した後、固液分離し、乾燥することを特徴とする化合物Iの球状化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを溶融後、得られる溶融物から48～53℃の温度条件下でスラリーを生成させ、該スラリーを10～45℃の10～60重量%の含水低級アルコール中に滴下した後、固液分離し、乾燥することにより製造される球状n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート。

【請求項2】 n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを溶融後、得られる溶融物から48～53℃の温度条件下でスラリーを生成させ、該スラリーを10～45℃の10～60重量%の含水低級アルコール中に滴下した後、固液分離し、乾燥することを特徴とするn-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートの球状化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化防止剤として有用な球状n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートおよびその球状として工業的に安定に取得する造粒方法に関する。

【0002】

【従来の技術】n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（以下、化合物Iと称することもある）は種々の有機材料の酸化防止剤として広く用いられている化合物である。化合物Iは通常は粉末針状結晶として製造され、これは粉塵を多量に含み、嵩比重が小さい、流動性が悪い、飛散しやすい等の欠点があり、取扱いが不便であることに加え、これを使用するにあたっては作業能率を低下させ、また作業環境上も問題があった。このような粉体物性を改良する方法として造粒化する方法が一般的に知られている。

【0003】造粒化の方法としては、バインダーによるもの、および加圧や溶融固化などの物理的な方法によるものが知られている。バインダーを用いた場合、目的物以外の成分を混入することから、製品純度を低下させる欠点を有する。一方、物理的方法では形状が不規則であったり、その融点の低さから保存中にブロック状固形物を生成することがあった。

【0004】これまで、化合物Iについては、物理的方法のうち、特開平2-69435号公報に記載された溶融固化により製造可能なフレーク状、あるいは溶融物をベルトコンベア等の固体表面上に滴下して製造できる半球状が知られ、それぞれ製品として供給されている。一方、特開平3-31242号公報には、立体障害性ヒドロキシフェニル基を含有する低融点アルキルエステルの

溶融体を水混和性の有機溶媒の攪拌された冷却水溶液中に導入し、生成する顆粒を分離することからなる、前記エステルの顆粒の製造方法が記載されている。当該明細書中の実施例には、化合物Iを60～65℃で溶融し、この溶融物を15℃以下に冷却した含水メタノール中に滴下した後、分散させることにより化合物Iの顆粒が得られると記載されている。また、球状化方法として、特開昭59-104348号公報には、テトラキス（3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル）メタンの溶融物を平滑な固体表面上に滴下するか、または水面上に滴下あるいは水中に滴状に吐出して、冷却固化させることを特徴とする球状もしくは半球状である γ 晶構造の該化合物の製造方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、製品の生産過程において、製品を移送する手段として、高速気流によって製品を配管内に通し、製造施設から包装施設へ移送する空気輸送が近年頻繁に使用されている。空気輸送では製品が配管内を高速で移動するため、角や突起を有する製品の場合、配管内壁と衝突して粉碎し、粉碎された製品の微細な結晶が粉塵として配管内壁に蓄積し、また、粒子径の小さな製品の場合も同様に配管内壁に蓄積するという問題点がある。その結果、配管内の清掃を頻繁に行う必要性が生じ、作業能率が低下することに加え、作業環境上も問題がある。

【0006】フレーク状の化合物Iは比較的小さな粒子径を有する結晶である。また、特開平3-31242号公報で得られる化合物Iの顆粒は粒子径が約0.25～約1.8mmの結晶であるが、空気輸送を行うには比較的小さな粒子径の結晶である。したがって、化合物Iのフレーク状あるいは顆粒は、いずれも空気輸送に有利な大きな粒子径を有する結晶とはいえない。さらに、化合物Iの半球状のような角を有する形状では、衝撃により粉碎しやすいことから不利である。

【0007】したがって、粒子径が大きく、かつ表面が滑らかな球状が、空気輸送を実施する場合の理想的な有利な剤形であり、さらに、この剤形によって作業環境を非常に良好に改善できると考えられる。一方、特開昭59-104348号公報に記載された球状化方法はテトラキス（3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル）メタンに特有の方法であり、球状化あるいは半球状化に加え、当該方法により得られる球状もしくは半球状品が従来知られている製品と比較して低融点化した結晶を得ることを目的としている。当該方法を化合物Iに適用すると水面上に溶融物が浮遊し、水面上で固化するため、条件の設定によっては半球状として得られるものの、得られる形状は不規則な塊状物となり、目的とするような球状化には至らない。さらに、このような半球状や塊状物のような製

品では、前記した通り、空気輸送時に粉碎されやすい問題点を有している。

【0008】さらに、化合物Iは、晶析によって得られる結晶は粉末針状結晶であり、前記方法によって得られるフレーク状、顆粒あるいは半球状の各剤形以外には粒子径の大きな結晶を得ることはこれまで困難であったことから、化合物Iにおいて均一な大きな粒子径を有し、かつ、滑らかな表面を有する球状は全く知られていない。

【0009】したがって、空気輸送時の取り扱いに便利な均一な大きな粒子径を有し、かつ、表面が滑らかな球状の化合物Iが切望され、さらに工業的に実施可能な簡便な方法により大きな粒子径かつ滑らかな表面を有する化合物Iの球状化方法が切望されていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者らは化合物Iの工業的規模で実施可能な簡便な球状化方法を見出すべく鋭意研究した結果、化合物Iを溶融後スラリーを生成させた後、特定の含水率の低級アルコール中、特定の温度条件下で化合物Iのスラリーを滴下することにより、化合物Iが従来知られていなかった大きな粒子径を有し、かつ滑らかな表面を有する球状で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は(1)化合物Iを溶融後、得られる溶融物から48～53℃の温度条件下でスラリーを生成させ、該スラリーを10～45℃の10～60重量%の含水低級アルコール中に滴下した後、固液分離し、乾燥することにより製造される球状化合物Iおよび(2)化合物Iを溶融後、得られる溶融物から48～53℃の温度条件下でスラリーを生成させ、該スラリーを10～45℃の10～60重量%の含水低級アルコール中に滴下した後、固液分離し、乾燥することを経験とする化合物Iの球状化方法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明化合物Iの球状化方法について、さらに詳細に説明する。本発明方法では、化合物Iのスラリーを10～45℃、好ましくは20～35℃の温度条件下の10～60重量%含水低級アルコール中へ滴下することにより、従来知られていない大きな粒子径かつ滑らかな表面を有する球状の化合物Iを得ることができる。本発明方法では化合物Iのスラリーを用いることが特徴であり、単に溶融した化合物Iを低級アルコール中へ滴下しても化合物Iの球状化は工業的には達成できない。ここで、スラリーとは細かい固体粒子が液体中に懸濁している流動性のある泥状の混合物を意味し、その粘度範囲はB型粘度計により50～1000cP(センチポイズ)の値、好ましくは50～1000cPの値を示す。さらに、本発明方法により得られる球状の化合物Iは均一な大きな粒子径かつ滑らかな表面

を有し、さらに粉塵となる微細な結晶をほとんど含有しないことも特徴である。なお、本発明において球状とは直径2～10mm、好ましくは2～6mmの球を意味する。

【0013】本発明方法で使用される化合物Iはエステル交換反応により得られる反応混合物を用いてもよいし、公知の晶出方法により得られた粉末状品あるいはその他公知の造粒法により得られる化合物Iを用いることもできる。本発明方法で使用される化合物Iの製造法は特に限定されるものではないが、純度の高い化合物Iが得られる好ましい製造法としては、メチル・3-(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-ヒドロキシ)プロピオネートとn-オクタデカノールを必要に応じてトルエン中、ナトリウムメトキシド、リチウムアミド等のアルカリ触媒またはモノブチル錫オキシサイド、ジブチル錫オキシサイド等の有機錫化合物を触媒として用いてエステル交換反応を行った後、必要に応じて触媒除去処理を行う。なお、触媒を除去する際、反応溶液の流動性を向上させる目的で、トルエンなどの溶媒を加えることもできる。その後、適当な溶媒を加えて晶出させ、分離乾燥することにより、粉末状の化合物Iが得られる。

【0014】本発明で用いられる低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール等が用いられ、これらは単独でも2種以上の混合物でもよい。このうち好ましくはメタノール、エタノールである。含水率は低級アルコールの種類によって異なるが、メタノールでは10～60重量%が好ましく、30～55重量%がより好ましい。なお、含水率は低すぎると球状にならず、不規則な形状のかたまりを生じて堆積し、含水率が高すぎると水面に化合物Iが浮遊し、球状にならずに半球状または円盤状、あるいは不規則なかたまりとなってしまう。

【0015】含水低級アルコールの温度は10～45℃が好ましく、20～35℃がより好ましい。含水低級アルコールの温度が低いと、化合物Iのスラリーは過冷却状態となり、固形物表面は固化するものの内部まで十分に固化できないため、不規則なかたまりとなつて堆積するか、得られる固形物は球状とならずに細かな結晶になったり、いぼ状の突起を有する固形物となるため、空気輸送の衝撃によって突起部分が粉碎されて粉塵の起きやすい状態となる。また、含水低級アルコールの温度が高い場合、固化速度が低下するため、固液分離作業に手間取るとともに、固形物表面も滑らかさを欠いて粉塵の起きやすい状態となつたり、不規則なかたまりとなつて堆積してしまう。

【0016】滴下時の化合物Iはスラリーであることが好ましく、該スラリーは48～53℃の温度条件で生成する。より詳細には、この温度条件下で化合物Iの溶融物に種晶を添加するか、または化合物Iの溶融物を48℃まで冷却して自発的に結晶を析出させた後、50～5

3℃まで昇温することにより、化合物Iをスラリー化することができる。なお、場合によっては化合物Iの溶融物を48～53℃で放置することによってもスラリー化することができる。この温度よりも低い場合は化合物Iは固化してしまい、滴下不能となる。またこの温度よりも高い場合、すなわち溶融状態では含水低級アルコール中での固化速度が極端に遅くなり、球状化は不可能となる。

【0017】化合物Iのスラリーの滴下は、含水低級アルコールの静置またはゆるやかな攪拌条件下で行うことができるが、固化した球状の化合物Iが含水低級アルコール中で接触せずに移動する程度の適度な攪拌条件下で行うことが好ましい。本発明の球状化合物Iは、滴下装置のノズルの口径または形状の違いによって得られる球の直径を種々調節することができる。なお、滴下装置としてはピペットでもよいし、一定量を連続して滴下可能な定量ポンプでもよい。また、本発明で用いる滴下装置のノズルの口径は、好ましくは1～4mmである。

【0018】本発明においては、含水低級アルコールの所望の温度条件に保持した槽（以下、冷却槽という）中で行うが、そのような冷却槽としては、本発明の化合物Iが球状として冷却固化できるものであればいかなるものでもよい。本発明で使用する冷却槽としては、たとえば、直径が50cm～2m程度、深さが50cm～3m程度の円筒形の冷却槽、あるいは幅50cm～1m程度、長さ1～3m程度、深さ50cm～3m程度の角形の冷却槽を使用することができる。

【0019】得られた球状の化合物Iは、遠心分離または溶媒を濾過することにより固液分離し、その後、45℃以下の温度または減圧下室温で乾燥させる。本発明方法により得られる球状の化合物Iは滑らかな球表面を有し、直径2～10mm、好ましくは2～6mmの球状品である。なお、化合物Iの滴下方法、含水低級アルコールの含水率または温度条件の選択によって、球が複数接触した重なり粒あるいは集合粒になったり、たまご型のような回転楕円状になることもある。

【0020】このようにして得られた本発明の球状化合物Iは、低融点であるため別途粉碎する必要がなく、球状のまま高分子重合体、油脂、鉱油等の有機材料に添加して使用することができる。なお、前記有機材料のうち、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキサイド等の高分子重合体である。

【0021】

【実施例】以下、参考例、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例1

粉末のn-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチ

ル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（商品名：トミノックス-SS）を攪拌装置付の500mlのフラスコに仕込み、80℃まで加熱して完全に溶解させ、n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートの淡黄色の飴状物質を得た。

【0022】実施例1

参考例1で得られた飴状物質を48～53℃まで冷却し、これに種晶を加えてスラリーを生成させた。直径20cm、深さ50cmの円筒形の容器を使用して、ゆるやかな攪拌条件下で20℃に保温した50重量%含水メタノール中にこのスラリーを口径2mmのピペットを用いて100g滴下した。その後、沈降固化した結晶を濾過した後、45℃で8時間乾燥することにより、n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートの球状品99.1gを得た。なお、得られた球状品の平均粒子径は4～6mmであった。

【0023】実施例2

50重量%含水メタノールの温度を30℃に変えて実施例1と同様に行い、球状品99.3gを得た。なお、得られた球状品の平均粒子径は4～6mmであった。

実施例3

50重量%含水メタノールを40重量%含水エタノールに変えて実施例1と同様に行い、球状品99.0gを得た。なお、得られた球状品の平均粒子径は4～6mmであった。

【0024】実施例4

参考例1で得られた飴状物質を48℃まで冷却して結晶が析出していることを確認後、ついで50～53℃まで昇温してスラリーを生成させた。このスラリーを用いて実施例1と同様に行い、球状品を得た。なお、得られた球状品の平均粒子径は4～6mmであった。

【0025】実施例5

参考例1で得られた飴状物質50kgを48～53℃まで放置し、スラリーを生成させた。このスラリーおよび口径2mmの定量ポンプを用いて実施例1と同様に行い、球状品を得た。なお、得られた球状品の平均粒子径は4～6mmであった。

【0026】実施例6

口径1mmのピペットを用いて実施例1と同様に行い、球状品を得た。なお、得られた球状品の平均粒子径は2～4mmであった。

比較例1

50%含水メタノールを70重量%含水メタノールに変えて実施例1と同様に行ったところ、水面で固化して大きな塊状物となった。

【0027】比較例2

50%含水メタノールをメタノールに変えて実施例1と

同様にして行ったところ、メタノール中で不規則な微細な塊状物となった。

比較例3

含水メタノールの温度を5℃に変えて実施例1と同様にして行ったところ、大きな塊状物となった。

【0028】比較例4

スラリーを生成させずに55℃の溶融物を滴下して実施例1と同様にして行ったところ、大きな塊状物となった。実施例、比較例で得られた化合物Iは各試料50gを100メッシュ（目開き0.149mm）および3.5メッシュ（目開き5.6mm）のJIS標準篩にかけ、100メッシュを通過した化合物Iの重量で粉塵の発生について評価した。また、3.5メッシュの篩い上に残った化合物Iの重量で粒径の均一性について評価を行った。篩を通過する化合物Iが1g未満のものは粉塵がないとして○とし、1g以上のものは、粉塵が発生するものとして×として評価した。同様に3.5メッシュを通過しなかった化合物Iが10g以上のものは、均一性がないとして×として評価した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	粉塵 (100メッシュ通過)	粒径 (3.5~100メッシュ)	形状
実施例1	○	○	球状
実施例2	○	○	球状
実施例3	○	○	球状
比較例1	○	×	塊状
比較例2	○	○	塊状
比較例3	○	×	塊状
比較例4	○	×	塊状

【0030】上記実施例から明らかなように、10~45℃の10~60重量%含水低級アルコール中にn-オ

クタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートのスラリーを滴下した後、分離・乾燥することにより、球状のn-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを製造することができる。

【0031】これに対し、比較例1に示したように、含水率が低すぎた場合、比重の関係上、滴下した溶融物は水面で浮遊して球状にならない。また、比較例2に示したように含水率が高すぎても、また比較例3に示したよう含水メタノール温度が低すぎても塊状結晶として固化してしまい、本発明の目的とする球状化に至らない。さらに、比較例4のように、滴下する溶融物の温度が高い場合も、目的とする球状化に至らないことは明らかである。

【0032】

【発明の効果】n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを溶融後、得られる溶融物から48~53℃の温度条件下でスラリーを生成させ、該スラリーを10~45℃の10~60重量%含水低級アルコール中に滴下した後、固液分離し、乾燥することにより、球状のn-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを製造することができる。

【0033】さらに、得られた球状n-オクタデシル・3-（3，5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートは均一な大きな粒子径かつ滑らかな表面を有する球状であり、さらに、粉塵となる微細な結晶をほとんど含まないことから、空気輸送を利用した生産においても非常に有用である。また、得られる球状品は、これまで知られていない形状であり、空気輸送の際、化合物の取り扱いを容易にし、作業性および作業環境の向上を図ることができるという点で非常に有用である。

THIS PAGE BLANK (1897)

JP-A 10-168034

Publication number: 10-168034
Publication date: June 23, 1998
Int. Cl. C07C 69/732
B01J 2/02
C07C 67/00
C09K 15/08
C07B 61/00
Application number: 8-325038
Filing date: December 5, 1996
Applicant: YOSHITOMI FINE CHEM KK
Inventor: NAKAGAWA KAZUO
YASUDA KEIICHI

[Title of the Invention] SPHERICAL

n-OCTADECYL-3-(3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)PROPIONATE
AND SPHEROIDIZING METHOD THEREOF

[Abstract]

[Object]

It is an object to provide spherical
n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate
(hereinafter, called as Compound I) which has a uniform and large
particle diameter convenient for handling at pneumatic
transportation and has smooth surface, and a simple spheroidizing
method thereof which can be industrially performed.

[Mean for Solution]

A method of spheroidizing Compound I, whereby after melting
Compound I, a slurry of Compound I is formed from the melt obtained,
under a temperature condition of 48 to 53°C, the slurry is added
dropwise to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of
water at 10 to 45°C, and then a solid/liquid mixture is separated
to be dried.

THIS PAGE BLANK (USP15)

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1]

Spherical

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate
which is produced by melting

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate,
forming a slurry from the molten one obtained, under a temperature
condition of 48 to 53°C, adding dropwise the slurry to a lower
alcohol containing 10 to 60% by weight of water at 10 to 45°C,
separating solid and liquid, and drying.

[Claim 2]

A method of spheroidizing

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate,
wherein after melting

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate,
a slurry is formed from the molten one obtained, under a
temperature condition of 48 to 53°C, the slurry is added dropwise
to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of water at
10 to 45°C, the mixture is separated into a solid and liquid,
and the solid is dried.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to spherical
n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate
useful as an antioxidant and a granulation method for obtaining
it as spheres in industrial stability.

[0002]

[Prior Art]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

n-Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (hereinafter, occasionally called as Compound I) is a compound which is widely used as the antioxidant of various organic materials. Compound I is usually produced as powdery needle crystals and this has defects that it contains a large quantity of dusts and is small in bulk specific gravity, inferior in flowability and easily scattered. Handling is troublesome, additionally, working efficiency is lowered at using it and there has been a problem on working environment. As a method of improving the powder properties, a granulation method is generally known.

[0003]

As the granulation method, a method using a binder and physical methods such as pressuring and melt solidification are known. When a binder is used, a component other than objective is mixed; therefore it has a defect that the purity of a product is lowered. On the other hand, its shape is irregular by the physical methods and a block shape solidified article was occasionally prepared during preservation because of low melting point.

[0004]

Hitherto, for Compound I, there is known a flake shape which can be produced by melt solidification described in Japanese Patent Application Laid-Open No. 2-69435 among the physical methods, or a semi-spherical shape which can be produced by adding a melted article dropwise on the solid surface of a belt conveyer and the like, and they are respectively supplied as a product. On the other hand, in Japanese Patent Application Laid-Open No. 3-31242 is described a method of producing the granules of an

THIS PAGE BLANK (12/21/00)

alkyl ester by introducing the melt of a low melting point alkyl ester containing a steric hindered hydroxyphenyl group, into a cooling water solution in which a water-miscible organic solvent is stirred, and separating granules prepared. In Example of the specification, it is described that Compound I is melted at 60 to 65°C, and the molten one is added dropwise to water containing methanol which is cooled at 15°C or less and then dispersed to obtain the granules of Compound I. Further, as the spheroidizing method, in Japanese Patent Application Laid-Open No. 59-104348 is disclosed a production method of a spherical or semi-spherical compound with a γ -crystal structure, characterized in that the melt of tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxymethyl)methane is added dropwise on the surface of a flat plane body, or added dropwise on water face, or spouted in a drop shape in water to be solidified.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

In the production process of a product, pneumatic transportation which delivers a product through a pipeline by high speed air flow and transports it from a production facility to a packaging facility has been recently used frequently, as a means of transporting a product. Since the product moves at high speed in a pipeline in the pneumatic transportation, there are problems that a product with a corner or a projection collides with the inner wall of the pipe to be pulverized, the fine crystals of the pulverized product are accumulated as dusts in the inner wall of the pipe and a product with a small particle diameter is also accumulated in the inner wall of the pipe similarly.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

As a result, it is required to frequently clean the inside of the pipe, working efficiency is lowered and additionally, there is a problem on working environment.

[0006]

The flake shape Compound I is crystals having a comparatively small particle diameter. Further, the granules of Compound I obtained in Japanese Patent Application Laid-Open No. 3-31242 are crystals with a particle diameter of about 0.25 to about 1.8 mm but they are crystals with a comparatively small particle diameter for carrying out pneumatic transportation. Accordingly, it cannot be said that either of the flake shape or granule of Compound I is crystals having a large particle diameter advantageous for pneumatic transportation. Further, it is not advantageous because a shape having a corner such as a semi-spherical shape of Compound I is easily pulverized by impact.

[0007]

Accordingly, it is considered that a sphere shape having a large particle diameter and smooth surface is an ideal and advantageous shape in case of carrying out the pneumatic transportation and further, the working environment can be very improved. On the other hand, a spheroidizing method described in Japanese Patent Application Laid-Open No. 59-104348 is a method peculiar for tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxymethyl)methane, and it is a purpose to obtain crystals with a lower melting point in comparison with a product in which a sphere shape or a semi-sphere shape product is conventionally known in addition to spheroidizing and semi-spheroidizing. When the

THIS PAGE BLANK (USP 15)

method is applied to Compound I, melted articles float on water surface and are solidified on water surface; therefore although a semi-sphere shape is obtained depending on the setting of condition, the shape obtained is irregular bulk articles and the objective spheroidizing is not attained. Further, the semi-sphere shape and bulk articles have a problem that they are easily pulverized at the pneumatic transportation.

[0008]

Further, the crystals of Compound I obtained by crystallization is powdery needle crystals and it has been difficult to obtain crystals with a large particle diameter except the flake shape, granule or semi-sphere shape obtained by the fore-mentioned methods; therefore a sphere shape having a uniform and large particle diameter and having smooth surface has been not known at all in Compound I.

[0009]

Consequently, Compound I having a uniform and large particle diameter and having smooth surface which is convenient for handling at the pneumatic transportation has been desired, and a spheroidizing method of Compound I having a large particle diameter and having smooth surface by a simple method which can be industrially performed has been desired.

[0010]

[Means for Solving the Problems]

The present inventors have extensively studied a simple spheroidizing method of Compound I which can be performed in industrial scale in order to solve the above-mentioned problems, and as a result, have found that after melting Compound I, slurry was formed and Compound I having a large particle diameter which

THIS PAGE BLANK (USPT.)

has not conventionally known and having smooth surface is obtained in a sphere shape by adding dropwise the slurry of Compound I to a lower alcohol containing a specific water content under a specified temperature condition, to complete the present invention.

[0011]

Namely, the present invention relates to (1) a spherical Compound I which is produced by melting Compound I, preparing a slurry from the molten one obtained under a temperature condition of 48 to 53°C, adding dropwise the slurry to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of water at 10 to 45°C, separating into a solid and liquid, and drying, and (2) a method of spheroidizing Compound I, wherein after melting Compound I, a slurry is prepared from the molten one obtained under a temperature condition of 48 to 53°C, the slurry is added dropwise to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of water at 10 to 45°C, the mixture is separated into a solid and liquid, and the solid is dried.

[0012]

[Mode for Carrying Out the Invention]

The spheroidizing method of Compound I of the present invention is more specifically illustrated below. In the method of the present invention, the spherical Compound I having a large particle diameter which has not conventionally known and having smooth surface can be obtained by adding dropwise the slurry of Compound I to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of water under a temperature condition of 10 to 45°C and preferably 20 to 35°C. The method of the present invention is characterized in that the slurry of Compound I is used, and even if molten

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Compound I is merely added dropwise into a lower alcohol, the spheroidizing of Compound I can not be industrially attained. Hereat, the slurry means a muddy mixture with flowability in which fine solid particles are suspended in liquid, and its viscosity range indicates a value of 50 to 10000 cP (centipoises) and preferably a value of 50 to 1000 cP by a B type viscometer. Further, it is also characteristic that the spherical Compound I obtained by the method of the present invention has a uniform and large particle diameter and smooth surface and hardly contains fine crystals which become dusts. Further, the sphere in the present invention means spheres with a diameter of 2 to 10 mm and preferably 2 to 6 mm.

[0013]

Compound I used in the method of the present invention may use a reaction mixture obtained by an ester exchange reaction and a powdery product obtained by known crystallization method or additionally, Compound I obtained by a known granulation method can be also used. Compound I used in the method of the present invention is not specifically limited, but as the production method by which Compound I with high purity is obtained, the ester exchange reaction of methyl-3-(3,5-di-tert-butylphenyl-4-hydroxy)propionate and n-octadecanol is carried out using an alkali catalyst such as sodium methoxide or lithium amide or an organic tin compound such as mono-butyltin oxide or dibutyltin oxide as a catalyst, and then treatment for removing the catalyst is carried out if necessary. Further, when the catalyst is removed, a solvent such as toluene can be also added in order to improve the fluidity of the reaction solution. Then, it is crystallized by adding

THIS PAGE BLANK (USPTO)

an appropriate solvent, and crystals are separated and dried to obtain powdery Compound I.

[0014]

As the lower alcohol used in the present invention, methanol, ethanol, n-propanol, isopropyl alcohol and the like are used. These may be use alone or a mixture of 2 or more. Among these, methanol and ethanol are preferable. Water content differs depending on the kind of a lower alcohol but in methanol it is preferably 10 to 60% by weight and more preferably 30 to 55% by weight. Further, when the water content is too low, a sphere is not obtained and lump with irregular shape is generated and deposited and when the water content is too high, Compound I floats on water surface and a semi-sphere shape or a disc shape or irregular lump is prepared without forming a sphere shape.

[0015]

The temperature of the lower alcohol containing water is preferably 10 to 45°C and more preferably 20 to 35°C. When the temperature of the lower alcohol containing water is low, the slurry of Compound I becomes a super cooling state, the surface of a solid is solidified but its inside is not adequately solidified; therefore it becomes irregular lump and accumulates or the solid obtained does not become a sphere shape but becomes fine crystals and a solid having warty projections; therefore the projection portions are pulverized by the impact of pneumatic transportation and it is a state in which dusts occur easily. Further, when the temperature of the lower alcohol containing water is high, solidification speed is lowered; therefore the working of separating solid and liquid is troublesome, the surface of a solid becomes in a state in which smoothness is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

lost and dusts occur easily, and it becomes irregular lump to be deposited.

[0016]

Compound I at dropwise addition is preferably slurry and the slurry is prepared at a temperature condition of 48 to 53°C. More specifically, after seed crystals are added to the melt of Compound I at the temperature condition or the melt of Compound I is cooled to 48°C to spontaneously precipitate crystals, Compound I can be converted to slurry by raising temperature until 50 to 53°C. Further, slurry can be possibly made also by leaving the melt of Compound I alone at 48 to 53°C. When temperature is less than the temperature, Compound I is solidified and dropwise addition is impossible. When it is higher than the temperature, namely at a melt state, solidifying speed is extremely late and the spheroidizing is impossible.

[0017]

The dropwise addition of the slurry of Compound I can be carried out under the stationary placement of a lower alcohol containing water or under a condition of mild stirring, but it is preferable to carry out the dropwise addition under an appropriate stirring condition in which the spherical Compound I solidified moves without contact in the lower alcohol containing water. The spherical Compound I of the present invention can variously control the diameter of a sphere which is obtained by the difference of the bore diameter or the shape of a nozzle of a device for dropwise addition. Further, as the device for dropwise addition, a pipette may be good, and a constant rate pump capable of adding dropwise a constant amount continuously may be good. Further, the bore diameter of a nozzle

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of a device for dropwise addition used in the present invention is preferably 1 to 4 mm.

[0018]

In the present invention, the dropwise addition is carried out in a vessel (hereinafter, called as a cooling vessel) kept at a desired temperature condition in the lower alcohol containing water, but the cooling vessel may be any vessel so far as the Compound I of the present invention can be cooled to be solidified as a sphere shape. As the cooling vessel used in the present invention, for example, a columnar cooling vessel having a diameter of about 50 cm to 2 m and a depth of 50 cm to 3 m, or a rectangular cooling vessel having a width of about 50 cm to about 1 m, a length of about 1 to about 3 m and a depth of about 50 cm to about 3 m can be used.

[0019]

The solid-liquid separation of the spherical Compound I obtained is carried out by centrifugation or by filtration of the solvent, and then it is dried at a temperature of 45°C or less or at room temperature under reduced pressure. The spherical Compound I obtained by the present invention has smooth spherical surface and a spherical product with a diameter of 2 to 10 mm and preferably 2 to 6 mm. Further, there are occasionally obtained granules or coagulated granules in which a plural number of the spheres were overlapped, or egg type rotary elliptic shape, by selection of the dropwise addition method of Compound I, the water content rate of the lower alcohol containing water and a temperature condition.

[0020]

The spherical Compound I of the present invention thus

THIS PAGE BLANK (USPTO)

obtained is not required to be separately pulverized because of a low melting point and can be used by being added in organic materials such as a polymer, oil and fat and mineral oil as it is. Further, the organic materials are preferably polymers such as polyolefins such as a polyethylene and a polypropylene, a polyvinyl chloride, an acrylonitrile-butadiene-styrene resin, a polycarbonate and a modified polyphenylene oxide.

[0021]

[Examples]

The present invention is specifically illustrated below according to Reference Example, Examples and Comparative Examples, but the present invention is not limited to these.

Reference Example 1

The powder of
n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate
(trade name: TOMINOX-SS) was charged in a 500 ml flask with a stirrer and heated to 80°C to be completely melted to give a light yellow resinous substance of
n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate

[0022]

Example 1

The resinous substance obtained in Reference Example 1 was cooled to 48 to 53°C and seed crystals were added thereto to prepare a slurry. The slurry (100 g) was added dropwise using a pipette with a bore diameter of 2 mm into methanol containing 50% by weight of water which was kept at 20°C under a mild stirring condition using a columnar container having a diameter of 20 cm and a depth of 50 cm. Then, after crystals which were

THIS PAGE BLANK (USPTO)

precipitated and solidified were filtered, they were dried at 45°C for 8 hours to obtain 99.1 g of the spherical product of n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate. Further, the average particle diameter of the spherical product obtained was 4 to 6 mm.

[0023]

Example 2

Experiment was carried out in like manner as Example 1 changing the temperature of methanol containing 50% by weight of water to 30°C to obtain 99.3 g of a spherical product. Further, the average particle diameter of the spherical product obtained was 4 to 6 mm.

Example 3

Experiment was carried out in like manner as Example 1 changing methanol containing 50% by weight of water to methanol containing 40% by weight of water to obtain 99.0 g of a spherical product. Further, the average particle diameter of the spherical product obtained was 4 to 6 mm.

[0024]

Example 4

After the resinous substance obtained in Reference Example 1 was cooled to 48°C and it was confirmed that crystals were precipitated, temperature was then raised to 50 to 53°C to prepare slurry. Experiment was carried out in like manner as Example 1 using the slurry to obtain a spherical product. Further, the average particle diameter of the spherical product obtained was 4 to 6 mm.

[0025]

Example 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The resinous substance (50 Kg) obtained in Reference Example 1 was left alone to 48 to 53°C to prepare slurry. Experiment was carried out in like manner as Example 1 using the slurry and a constant rate pump with a bore diameter of 2 mm to obtain a spherical product. Further, the average particle diameter of the spherical product obtained was 4 to 6 mm.

[0026]

Example 6

Experiment was carried out in like manner as Example 1 using a pipette with a bore diameter of 1 mm to obtain a spherical product. Further, the average particle diameter of the spherical product obtained was 2 to 4 mm.

Comparative Example 1

Experiment was carried out in like manner as Example 1 changing methanol containing 50% by weight of water to methanol containing 70% by weight of water, and solidification occurred on water surface to be a big lump shape article.

[0027]

Comparative Example 2

Experiment was carried out in like manner as Example 1 changing methanol containing 50% by weight of water to methanol, and irregular minute lump shape articles were prepared.

Comparative Example 3

Experiment was carried out in like manner as Example 1 changing the temperature of methanol containing water to 5°C, and a big lump shape article was prepared.

[0028]

Comparative Example 4

The molten one at 55°C was added dropwise without preparing

THIS PAGE BLANK (USPTO)

slurry, experiment was carried out in like manner as Example 1, and a big lump shape article was prepared.

50 G of each sample of Compound I which was obtained in Examples and Comparative Examples was sieved by JIS standard sieve of 100 meshes (an aperture of 0.149 mm) and 3.5 meshes (an aperture of 5.6 mm), and the generation of dusts was evaluated by the weight of Compound I which passed 100 meshes. Further, the uniformity of a particle diameter was evaluated by the weight of Compound I which remains on a sieve of 3.5 meshes. Those in which Compound I passing the sieve was less than 1g was assumed as no dusts which was evaluated as 0 and those in which it was 1 g or more was assumed as that dusts were generated which was evaluated as x. Similarly, those in which Compound I not passing 3.5 meshes was 10 g or more was assumed as no uniformity which was evaluated as x. The result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

	Dusts (passed 100 meshes)	Particle diameter (3.5 to 100 meshes)	Shape
Example 1	○	○	Spherical
Example 2	○	○	Spherical
Example 3	○	○	Spherical
Comparative Example 1	○	x	Lump
Comparative Example 2	○	○	Lump
Comparative Example 3	○	x	Lump
Comparative Example 4	○	x	Lump

[0030]

As cleared from the above-mentioned Examples, spherical n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate can be produced by adding dropwise the slurry of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of water at 10 to 45°C and then carrying out separation and drying.

[0031]

On the contrary, as shown in Comparative Example 1, when the water content rate is too low, dropped melt article floats on water surface in relation with specific gravity and does not become a sphere. Further, when the water content rate is too high as shown in Comparative Example 2 and even if the temperature of methanol containing water is too low as shown in Comparative Example 3, it is solidified as lump crystals; therefore the spheroidizing being the purpose of the present invention is not attained. Further, as shown in Comparative Example 4, when the temperature of the melted article added dropwise is high, it is clear that the spheroidizing being the purpose of the present invention is also not attained.

[0032]

[Effects of the Invention]

Spherical

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate can be produced by melting

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, preparing a slurry from the molten one obtained under a temperature condition of 48 to 53°C, adding dropwise the slurry to a lower alcohol containing 10 to 60% by weight of water at 10 to 45°C, separating into a solid and liquid, and drying.

[0033]

Further, since the spherical

n-octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate

THIS PAGE BLANK (USPTO)

obtained is a sphere shape having a uniform and large particle diameter and smooth surface and further, hardly contains fine crystals which become dusts, it is also very useful for production utilizing pneumatic transportation. Further, the spherical product obtained is a shape which has been not known, and it is very useful from the viewpoints that the handling of the compound is easy at pneumatic transportation and workability and working environment can be improved.

THIS PAGE BLANK (USPTO)